

Means for the sublimation of fungicidal substances.

Patent number: DE3008644
Publication date: 1981-09-10
Inventor: SCHUBERT HILTMAR DR (DE); MUELLER DIETER (DE); KLOEHN WOLFGANG DR (DE)
Applicant: WACKER CHEMIE GMBH (DE)
Classification:
- **international:** A01N25/18; A01N59/02
- **european:** A01N25/20
Application number: DE19803008644 19800306
Priority number(s): DE19803008644 19800306

Also published as:

EP0038921 (A1)
 EP0038921 (B1)

Abstract not available for DE3008644

Abstract of correspondent: EP0038921

1. Agent for the sublimation of fungicidally active substances, based on finely divided wood, an oxidising agent a low-temperature carbonizing substance polymeric binders and, optionally, a processing auxiliary, containing : from 5 to 25% by weight of fungicide which is sublimable at from 300 to 400 degrees C, from 20 to 50% by weight of finely divided wood, from 10 to 20% by weight of oxidising agent, from 10 to 30% by weight of low-temperature carbonizing substance, and from 15 to 25% by weight of polymeric binder, the oxidising agents, low-temperature carbonizing substances and polymeric binders containing no chemically bonded nitrogen and being soluble in water at least to the extent that 2 parts by weight of oxidising agent, 2 parts by weight of low-temperature carbonizing substance and 3 parts by weight of polymeric binder are soluble in 10 parts by weight of water, and obtainable by : a) mixing finely divided wood with a fungicide which is sublimable at from 300 to 400 degrees C, b) applying to the finely divided wood, from aqueous solution, an oxygen-donating water-soluble inorganic substance, water-soluble carbohydrates as the low-temperature carbonizing substance, and water-soluble polymers containing chemically bonded oxygen as the binders, c) drying the mixture, and d) compressing the mixture.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

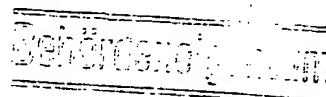
Offenlegungsschrift

⑮ DE 30 08 644 A 1

⑯ Int. Cl. 3:

A 01 N 25/18

A 01 N 59/02



- ⑯ Aktenzeichen: P 30 08 644.3
⑯ Anmeldetag: 6. 3. 80
⑯ Offenlegungstag: 10. 9. 81

⑯ Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑯ Erfinder:

Klöhn, Wolfgang, Dr., 7507 Pfinztal, DE; Müller, Dieter, 7500
Karlsruhe, DE; Schubert, Hiltmar, Dr., 7519 Walzbachtal,
DE

⑯ Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe

DE 30 08 644 A 1

DE 30 08 644 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. In gepreßte Form gebrachte Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe auf Basis von feinteiligem Holz, Oxidationsmittel, Schwelstoff, polymerem Bindemittel und ggf. Verarbeitungshilfsstoff, gekennzeichnet durch einen Gehalt an solchen Oxidationsmitteln, Schwelstoffen und polymeren Bindemitteln, die keinen chemisch gebundenen Stickstoff enthalten und zumindest eine solche Wasserlöslichkeit aufweisen, daß 2 Gewichtsteile Oxidationsmittel, 2 Gewichtsteile Schwelstoff und 3 Gewichtsteile polymeres Bindemittel in 10 Gewichtsteilen Wasser löslich sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) 20 - 50 % feinteiligem Holz
 - b) 10 - 20 % Oxidationsmittel
 - c) 10 - 30 % Schwelstoff
 - d) 15 - 25 % polymerem Bindemittel.
3. Verfahren zur Herstellung von Mitteln nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel, Schwelstoff und polymeres Bindemittel aus wäßriger Lösung auf feinteiligem Holz aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) vorgetrocknetes, feinteiliges Holz mit fungizidem Wirkstoff vermischt,
 - b) Oxidationsmittel, Schwelstoff und polymeres Bindemittel aus wäßriger Lösung auf das feinteilige Holz aufgebracht,
 - c) die Mischung getrocknet und
 - d) bei Drücken von 60 bis 90 MN/m² verpreßt wird.

3008644

5. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 und 2 in geschlossenen Räumen.

130037/0554

3008644

Wa 8004

=====

Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe

Die Erfindung betrifft in gepreßte Form gebrachte Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe auf Basis von feinteiligem Holz, Oxidationsmittel, Schwelstoff, polymerem Bindemittel und ggf. Verarbeitungshilfsstoff.

Mit Fungiziden ausgestattete Räuchermittel werden vorwiegend zur Bekämpfung pilzlicher Krankheiten von Pflanzen in geschlossenen Räumen eingesetzt. Es sind bereits derartige Räuchermittel, die als Trägermaterial Holzmehl enthalten, bekanntgeworden. Um eine vollständige Verschmelzung dieser Mittel zu sichern, enthalten sie in der Regel große Mengen an Oxidationsmittel, insbesondere Nitrate.

Nachteiligerweise steigt die Temperatur während des Verglimmens dieser Präparate zumeist auf über 500° C, wodurch ein relativ großer Anteil an Wirkstoff zerstört wird.

Gemäß der DE-AS 10 58 895 wird dieser Nachteil umgangen, indem den Räuchermassen 1,5-Endomethylen-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetra-aza-cyclo-octan und andere thermisch zersetzbare organische Stickstoffverbindungen zugegeben werden. Die obengenannte, auch auf dem Sprengstoffsektor eingesetzte Substanz, entwickelt bereits bei Temperaturen weit unterhalb von 500° C ein großes Gasvolumen, so daß der Wirkstoff nicht nur durch Sublimation, sondern zum großen Teil durch Verblasen freigesetzt wird.

Weiterhin wird in der DE-AS 11 20 336 ein Mittel zur Verräucherung chemischer Substanzen vorgestellt, das in der Hauptsache aus Hexa-methylen-tetra-amin-dinitrat und Wirkstoff besteht.

130037/0554

Neben ihrer zum Teil aus Sicherheitsgründen schwierigen Handhabung entwickeln die obengenannten Mittel jedoch beim Glimmen erhebliche Mengen nitroser Gase, die unvermeidlich Schädigungen an den zu behandelnden Pflanzen hervorrufen.

Aufgabe der Erfindung war es nun, Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe vorzustellen, die beim Glimmen praktisch keine nitrosen Gase entwickeln. Weiterhin war das Problem zu lösen, bei der Verschmelzung der Mittel einerseits einen kontinuierlichen und vollständigen Glimmprozeß zu sichern und andererseits Glimmtemperaturen von etwa 300 bis 400° C einzuhalten.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst durch in gepreßte Form gebrachte Mittel zur Sublimation fungizider Wirkstoffe auf Basis von feinteiligem Holz, Oxidationsmittel, Schwelstoff, polymerem Bindemittel und ggf. Verarbeitungshilfsstoff, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an solchen Oxidationsmitteln, Schwelstoffen und polymerem Bindemittel, die keinen chemisch gebundenen Stickstoff enthalten und zumindest eine solche Wasserlöslichkeit aufweisen, daß zwei Gewichtsteile Oxidationsmittel, zwei Gewichtsteile Schwelstoff und drei Gewichtsteile polymeres Bindemittel in zehn Gewichtsteilen Wasser löslich sind.

Die erfundungsgemäßen Mittel enthalten die jeweiligen Komponenten in sorgfältiger Abstimmung. Sie können auch gekennzeichnet werden durch einen Gehalt an

- a) 20 - 50 %, vorzugsweise 30 - 40 % feinteiligem Holz
- b) 10 - 20 %, vorzugsweise 12 - 18 %, besonders bevorzugt knapp unter 15 % Oxidationsmittel,
- c) 10 - 30 %, vorzugsweise 15 - 20 % Schwelstoff und
- d) 15 - 25 % polymerem Bindemittel.

Gegebenenfalls werden 0,5 bis 2 % Verarbeitungshilfsstoff zugegeben. Weiterhin können 0 - 20 % Füllstoffe zugemischt werden.

Der Anteil an fungizidem Wirkstoff kann nach Wunsch zwischen 5 und 25 Gew.% variiert werden.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende fungizide Wirkstoffe sind Captafol und Thiabendazol. Es können aber auch andere, bei $300 - 400^{\circ}\text{C}$ sublimierbare Fungizide zur Anwendung kommen.

Als feinteiliges Holz wird am besten Hartholzmehl eingesetzt, Beispiele sind Eichen- und Buchenholzmehl. Die günstigsten Resultate werden mit Mehlen von bis zu 1 mm Korngröße erzielt.

Als Oxidationsmittel eignen sich stickstofffreie, sauerstoffspendende, wasserlösliche anorganische Substanzen. Beispiele sind Natriumchlorat, Kaliumchlorat, Bariumchlorat, Natriumperchlorat, Kaliumperchlorat und andere Alkali- und Erdalkali-chlorate und -perchlorate. Die Oxidationsmittel können einzeln oder im Gemisch verwendet werden.

Die Schweißstoffe sollten chemisch gebundenen Sauerstoff enthalten. Vor allem kommen, zumindest in heißem Wasser lösliche, Kohlenhydrate in Betracht. Beispiele sind die Disaccharide, insbesondere Saccharose und Lactose. Ebenso können jedoch auch beispielsweise Monosaccharide bzw. deren Abkömmlinge, wie Sorbit, eingesetzt werden.

Als polymere Bindemittel werden bevorzugt chemisch gebundenen Sauerstoff enthaltende, wasserlösliche Polymere, wie Polyvinyl-alkohol und/oder Polyethylenglycol verwendet. Beispiele für feinteilige Füllstoffe sind hochdisperse Kieselsäure, oberflächenreiche Metalloxide, Ruß u.a. Ein Beispiel für einen ggf. zugesetzten Verarbeitungshilfsstoff ist Aluminiumstearat.

Die eingesetzten Oxidationsmittel, Schweißstoffe und polymeren Bindemittel sollten vorteilhafterweise eine solche Wasserlöslichkeit aufweisen, daß aus einer Lösung von 2 Teilen Oxidationsmittel, 2 Teilen Schweißstoff und 3 Teilen Bindemittel eine mindestens 50 %-ige, ggf. erhitzte, wässrige Lösung darstellbar ist.

Die bevorzugte Herstellung der in gepreßte Form gebrachten Mittel zur Sublimation von fungiziden Wirkstoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel, Schwelstoff und polymeres Bindemittel aus wäßriger Lösung auf feinteiligem Holz aufgebracht wird.

Es kommt wesentlich darauf an, die genannten Stoffe in feiner Verteilung auf das Trägermaterial aufzubringen, was insbesondere durch Aufbringen der Komponenten aus Lösungen garantiert wird. Dadurch wird beispielsweise die Bildung von größeren Kristallen des Oxidationsmittels vermieden, die während des Schwelprozesses durch örtliches Auflammen die Schwelgase entzünden könnten.

Es ist bevorzugt, das eingesetzte Holzmehl einer Vortrocknung zu unterwerfen, wobei vorteilhafterweise eine Endfeuchte von ca. 1 % erreicht werden soll. Durch diese Maßnahme können die aus wäßriger Lösung aufgebrachten Stoffe nicht nur auf der Oberfläche feinverteilt werden, sondern auch in den Festkörper eindringen.

Die erhaltene Mischung wird anschließend bei Temperaturen um 100°C getrocknet, ggf., um zusammengebackene Teilchen zu zerkleinern, einem Mahlprozeß unterworfen und schließlich in die gewünschte Form gepreßt.

Der Preßvorgang sollte so gesteuert werden, daß ein Körper von einheitlicher Dichteverteilung entsteht. Zweckmäßigerweise sollte ebenso ein guter Kompromiß zwischen einerseits mechanischer Festigkeit, die entsprechend hohe Drücke erfordert und andererseits einer nicht allzu hohen, die Freisetzung der Wirkstoffe behindernden, Dichte der Präparate erzielt werden.

Die besten Resultate wurden bei Preßdrücken von 60 bis 90 MN/m^2 erzielt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in üblichen Vorrichtungen vorgenommen werden:

- 7 . 3008644

Die Aufbereitung des Holzmehls erfolgt zweckmäßig in Schneidmühlen und dergleichen. Zur Einstellung der gewünschten Korngröße wird das Mehl durch entsprechende Siebvorrichtungen passiert. Die Mischung der Komponenten kann in üblichen Planeten- oder Zwangsmischern erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Mittel erlauben die Sublimation des fungiziden Wirkstoffs in Ausbeuten von ca. 90 %.

Die feine Verteilung der Komponenten bewirkt eine so günstige Anzündwilligkeit der erfindungsgemäßen Mittel, daß sie mit handelsüblichen Streichhölzern entzündet werden können. Weiterhin ist nur eine verhältnismäßig geringe Konzentration, insbesondere unter 15 %, an Oxidationsmittel, beispielsweise Kaliumchlorat, erforderlich.

Schließlich konnte der erfindungsgemäße Herstellungsprozeß vom sicherheitstechnischen Standpunkt aus erheblich verbessert werden, da die reib- und schlagempfindlichen Oxidationsmittel beim Mischungsprozeß durch die Lösung in Wasser phlegmatisiert sind. Damit entfallen die besonderen Sicherheitsvorkehrungen, die sonst bei der Herstellung von pyrotechnischen Artikeln erforderlich sind.

Beispiel 1

35,5 kg auf maximal 1 mm Korngröße ausgesiebten Eichenmehls werden zusammen mit 15 kg an Fungizidwirkstoff Thiabendazol in einem Vertikalmischer vorgelegt und kurze Zeit vermischt. Anschließend werden 99,5 kg einer 50 %-igen wäßrigen Lösung von Saccharose, Polyethylenglykol und Kaliumchlorat beigegeben und weitere 10 Minuten gemischt.

130037/0554

Die Lösung der genannten 3 Substanzen in Mengen von

15 kg Saccharose
20 kg Polyethylenglykol und
14,5 kg Kaliumchlorat

in 50 kg Wasser erfolgt bei 85° in einem separaten Rührgefäß. Die Mischung sämtlicher Komponenten wird anschließend bei 100° C getrocknet, um zusammengebackene Teile zu zerkleinern, nochmals einer Schneidmühle aufgegeben.

100 g des erhaltenen Granulats werden schließlich ohne weitere Vorarbeiten in eine Preßform gefüllt und bei 70 MN/m² verpreßt.

Das verpreßte Material wird mit einem Streichholz entzündet und schwelt ohne Flammenscheinung ab. Es wird eine Ausbeute von 90 % an sublimiertem Wirkstoff erzielt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)